



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 35 37 527 A 1

51 Int. Cl. 5:
H 01 M 8/22
B 63 G 8/08

21 Aktenzeichen: P 35 37 527.2
22 Anmeldetag: 28. 2. 85
43 Offenlegungstag: 4. 6. 92

DE 35 37 527 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31
05.03.84 GB 8405754

71 Anmelder:
Vickers Shipbuilding & Engineering Ltd.,
Barrow-in-Furness, Cumbria, GB

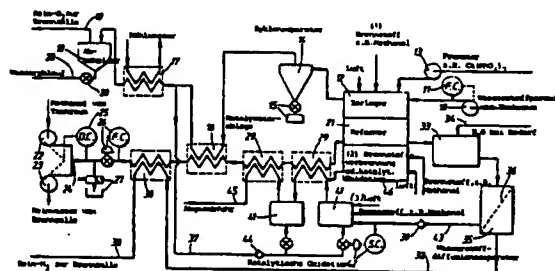
74 Vertreter:
Mitscherlich, H., Dipl.-Ing.; Körber, W., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Melzer, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000
München

72 Erfinder:
Wright, Bartram John, Cartmel, Cumbria, GB;
Seymour, Clive Melvyn, Cumbria, GB; Adams, Victor
William, Bath, GB; Catchpole, John Parish, Claygate,
Surrey, GB

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Stromerzeugungsanlage

57 Es wird eine Stromerzeugungsanlage insbesondere zur Verwendung bei einem U-Boot mit zwei Betriebsarten angegeben, mit einer Brennzelle (50), die eine Versorgung an gasförmigem Wasserstoff und eine Versorgung an gasförmigem Sauerstoff zur Erzeugung eines ausgangsseitigen elektrischen Stroms erfordert. Eine erste Zuführeinrichtung (24) führt der Anlage eine wasserstoffhaltige Verbindung, vorzugsweise Methanol zu, die bei NTP flüssig ist und die einer endothermen Reaktion zur Freisetzung gasförmigen Wasserstoffs unterworfen werden kann, und eine zweite Zuführeinrichtung (10, 19) ist vorgesehen, die selektiv betreibbar ist zur Zufuhr von flüssigem Wasserstoffperoxid in einer ersten Betriebsart und von Luft in einer zweiten Betriebsart zur Anlage. Ein Reformer (21) ist mit der ersten Zuführeinrichtung verbunden und erreicht, daß die wasserstoffhaltige Verbindung der endothermen Reaktion unter Freisetzung von gasförmigem Wasserstoff unterworfen wird, während ein Zerleger (12) selektiv mit der zweiten Zuführeinrichtung in der ersten Betriebsart verbindbar ist und so ausgebildet ist, daß das Wasserstoffperoxid exotherm zur Freisetzung gasförmigen Sauerstoffs zerlegt wird. Eine Einrichtung ist vorgesehen, vorzugsweise mittels des Zerlegers (12) in der ersten Betriebsart, um Wärme zu der wasserstoffhaltigen Verbindung zu übertragen, und zwar vor und/oder während der Aufnahme in den Reformer (21), um die endotherme Reaktion in dem Reformer (21) aufrechtzuerhalten. Für die zweite ...



DE 35 37 527 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Stromerzeugungsanlage (elektrischer Generator) mit einer Brennzelle, die die Zufuhr gasförmigen Wasserstoffs und die Zufuhr gasförmigen Sauerstoffs zur Erzeugung elektrischen Stroms (als Ausgangssignal) erfordert.

Die vorliegende Erfindung wurde primär, jedoch nicht ausschließlich, im Hinblick auf eine Stromerzeugungsanlage entwickelt, die insbesondere zur Verwendung bei U-Booten geeignet ist. Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung wird die Anwendung der Stromerzeugungsanlage gemäß der Erfindung zur Verwendung bei U-Booten erläutert, jedoch kann die Erfindung ganz allgemein auch in anderen Umgebungen verwendet werden, bei denen die Zufuhr von Luft/Sauerstoff begrenzt ist oder nicht verfügbar sein kann, einschließlich der Verwendung bei Raumfahrzeugen, wie Orbitalfahrzeugen und künstlichen Satelliten oder zur Verwendung in Notfällen in gefährlichen Umgebungen, wie zur Rettung in Bergwerken.

Es ist übliche Praxis, bei seegängigen U-Booten, die nicht durch einen Kernreaktor angetrieben sind, eine Dieselmachine für den Antrieb an der See-Oberfläche oder beim Schnorcheln und andererseits Batterien bei voller Tauchfahrt zu verwenden. Das Hauptproblem bei solchen Diesel/Strom-U-Booten ist, daß die Batteriekapazität die Dauer des vollen Tauchzustandes des Gefäßes bzw. Fahrzeuges ernsthaft beschränkt und daß daher ein Bedarf für eine Stromversorgung (Energieversorgung) besteht, die in der Lage ist, die Fähigkeit für ein U-Boot zum Betrieb im getauchten Zustand erheblich zu erweitern innerhalb der körperlichen und betrieblichen Einschränkungen, die einem U-Boot eigen sind. Solche Einschränkungen beinhalten Begrenzungen bezüglich des Raums und des Gewichtes der Kraftumsetzungsanlage, volumetrische Anforderungen für den oder die Kraftstoffe sowie die Auftriebs- bzw. Schwimmprobleme aufgrund des zunehmenden Schwunds bzw. Leerraums bei Verbrauch des mindestens einen Kraftstoffes.

Ein mögliches Energiesystem, das als Re-Cycle-Diesel-System bekannt ist, verwendet eine herkömmliche Dieselmachine, die mit Dampf und/oder Abgas verdünnten Sauerstoff in einem in sich abgeschlossenen, geschlossenen Kreislauf ansaugt. Wenn auch ein solches System die auf Batterien alleine beruhende Standzeit bzw. Laufzeit eines U-Bootes verlängert, so ist nachteilig das Gesamtgewicht, das Volumen des Kraftstoffes und des erforderlichen Oxidationsmittels, die Beseitigung der Verbrennungsprodukte und der Lärm (Geräusch).

Obwohl es andere Variationen eines dieselgetriebenen Energieumsetzungssystems gibt, gibt keines davon wesentliche Vorteile auf die hier vorliegende Anwendung. Der Energieumsetzungs-Wirkungsgrad eines Dieselmotors beträgt 20 bis 30%. Brennzellen, die Chemikalien in elektrische Energie direkt umsetzen, haben jedoch einen nachweislichen Energieumsetzungs-Wirkungsgrad von 50 bis 60%. Daher könnte, wenn eine zuverlässige Brennzelle, die in der Lage ist, das erforderliche Kraftausgangssignal (Strom) zu erzeugen mit einer zufriedenstellenden Einrichtung zur Speicherung der Reaktionsbestandteile kombiniert werden könnte, ein geeignetes Energieumsetzungssystem (Stromerzeugungssystem) für ein getauchtes U-Boot geschaffen werden.

Verschiedene Arten von Brennzellen wurden erhebli-

chen Anstrengungen bei der Weiterentwicklung unterworfen und besitzen nun besonderes Leistungsvermögen bei gezeigter Zuverlässigkeit. Ein erster Zelltyp kombiniert hochreinen gasförmigen Sauerstoff und Wasserstoff zur Bildung von Wasser unter Erzeugung erheblicher Mengen an elektrischer Energie (Strom). Eine solche Brennzelle kann sehr leicht in Betrieb gesetzt werden, der ausgangsseitige Strom kann automatisch verändert werden und der Betrieb der Zelle ist virtuell ruhig. Das Problem liegt beim Vorsehen hochreinen gasförmigen Sauerstoffs und Wasserstoffs. Sauerstoff und Wasserstoff sind beide permanente Gase und können daher nicht bei Normaltemperatur durch Anwendung von Druck verflüssigt werden. Die Gase können daher entweder unter hohem Druck in Zylindern gespeichert werden, was außerordentlich nachteilig bezüglich des Gewichtes der Behälter und des Gasvolumens, das gespeichert werden kann, ist oder auch als cryogene Flüssigkeiten gespeichert werden, was Raumprobleme, Auftriebsprobleme aufgrund sich ändernden Stauraumes sowie Probleme bezüglich der Stoßbelastung schafft. Wasserstoff kann auch in fester Form in chemischen Kombinationen gespeichert werden, wie als Metallhydrid, jedoch gibt es auch hierbei Gewichtsprobleme.

Eine zweite Brennzelltype kann Sauerstoff aus Luft verwenden, wobei die Verwendung einer solchen Zelle ebenfalls vorteilhaft ist. Diese Zelltype könnte verwendet werden, wenn ein U-Boot an der Oberfläche ist oder schnorcht, wobei dann normale Luft verwendet werden kann. Wenn das Boot getaucht ist, könnte diese Zelltype unter Verwendung der Luft innerhalb des U-Bootes betrieben werden unter der Voraussetzung, daß der Sauerstoffgehalt in dieser Luft aufrechterhalten bleibt.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, eine Stromversorgungsanlage der eingangs genannten Art so auszubilden, daß Gewichts-, Volumen- und Betriebsprobleme weitgehend herabgesetzt sind.

Durch die Erfindung wird eine Stromerzeugungsanlage mit zwei Betriebsarten angegeben mit einer Brennzelle, der gasförmiger Wasserstoff und gasförmiger Sauerstoff zuzuführen sind, um elektrischen Strom abzugeben, einer ersten Zuführeinrichtung zur Zufuhr einer wasserstoffhaltigen Verbindung zur Anlage, die bei NTP flüssig ist und die einer endothermen Reaktion zur Freisetzung gasförmigen Wasserstoffs unterworfen werden kann, einer zweiten Zuführeinrichtung, die selektiv betreibbar ist zur Zufuhr von flüssigem Wasserstoffperoxid in einer ersten Betriebsart und von Luft in einer zweiten Betriebsart zur Anlage, einem Reformier, der mit der ersten Zuführeinrichtung verbunden ist, in der die wasserstoffhaltige Verbindung der endothermen Reaktion unterworfen werden kann und gasförmigen Wasserstoff freisetzt, einem Zerleger, der selektiv mit der zweiten Zuführeinrichtung in der ersten Betriebsart verbindbar ist und so ausgebildet ist, daß das Wasserstoffperoxid zur Freisetzung gasförmigen Sauerstoffs zerlegt wird, einer Einrichtung zur Übertragung eines Teils oder der gesamten Wärme zur wasserstoffhaltigen Verbindung, die von dem Zerleger in der ersten Betriebsart abgegeben ist, um die endotherme Reaktion im Reformier aufrechtzuerhalten, einer Einrichtung zur Zufuhr von Wärme zur wasserstoffhaltigen Verbindung, um die endotherme Reaktion im Reformier aufrechtzuerhalten, einer Einrichtung zur Zufuhr des in dem Reformier abgegebenen gasförmigen Wasserstoffs zur Brennzelle und einer Einrichtung zur Zufuhr zur Brennzelle

des gasförmigen Sauerstoffs, der von dem Zerleger abgegeben ist, in der ersten Betriebsart, und eine Einrichtung zur Zufuhr der Luft zur Brennzelle in der zweiten Betriebsart, wodurch ausgangsseitig elektrischer Strom von der Brennzelle in der ersten oder der zweiten Betriebsart erhältlich ist.

Das Wasserstoffperoxid wird exotherm im Zerleger zerlegt, wobei vorzugsweise eine Einrichtung vorgesehen ist, um Wärme vom Zerleger zum Reformier zu übertragen, um zumindest teilweise die endotherme Reaktion in dem Reformier aufrechtzuerhalten.

Es ist insbesondere zu bemerken, daß die von der Zerlegung des Wasserstoffperoxides im Zerleger verfügbare Wärme von hoher Qualität ist, d. h. konzentrierte Wärme hoher Temperatur ist, was besonders zur Verwendung bei der Förderung und Aufrechterhaltung der Reformierreaktion der wasserstoffhaltigen Verbindung in dem Reformier geeignet ist.

Dies erreicht einen wirksamen Betrieb der Stromerzeugungsanlage in der ersten Betriebsart dahingehend, daß das, was sonst vom Zerleger abgegebene Abwärme wäre, nun als Wärmequelle zum Aufrechterhalten der endothermen Reaktion in dem Reformier verwendet wird.

Wenn eine Stromerzeugungsanlage gemäß der Erfindung in einem U-Boot vorgesehen ist, kann sie zur Versorgung mit der gesamten Antriebskraft für das U-Boot sowohl unter Wasser als auch im Oberwasser/Schnorchel-Betrieb verwendet werden. Beim Unterwasserbetrieb (Tauchbetrieb) kann Wasserstoffperoxid dem Zerleger (in der ersten Betriebsart) zugeführt werden und wird die von dem Zerleger abgegebene Wärme der wasserstoffhaltigen Verbindung zugeführt, um die endotherme Reaktion aufrechtzuerhalten. Andererseits kann der Wärmebedarf für die Reformierreaktion vollständig oder teilweise durch andere Abwärme-Quellen oder durch einen Teil des ausgangsseitigen elektrischen Stroms von der Brennzelle erfüllt werden.

Beim Oberflächen/Schnorchel-Betrieb des U-Bootes ist es jedoch nicht mehr notwendig, Wasserstoffperoxid als Quelle für Sauerstoff für die Brennzelle zu verwenden, der auch von der Atmosphäre abgeleitet werden kann. Dies ermöglicht, daß die Wasserstoffperoxid-Versorgung aufgespart werden kann. Jedoch muß die mangelnde Verfügbarkeit von Wärme von der exothermen Reaktion des Wasserstoffperoxids im Zerleger (zum Aufrechterhalten der endothermen Reaktion im Reformier) von anderen Quellen ausgefüllt werden. Dies kann beispielsweise durch Verbrennen eines Teils der wasserstoffhaltigen Verbindung erfolgen, bei der es sich vorzugsweise um Methanol handelt oder jedes anderen chemischen Stoffs mit geeigneter Verbrennungswärme, z. B. Heizöl.

Andererseits kann ein Teil der von der Brennzelle erzeugten elektrischen Ausgangsleistung zum Erfüllen des Wärmebedarfs des Reformiers verwendet werden. Zusätzlich oder alternativ können andere Abwärmequellen, die irgendwo in der Anlage auftreten, falls praktikabel verwendet werden und zwar bevorzugt gegenüber dem Verbrennen der Quelle für Wasserstoff und/oder der Nutzung elektrischer Leistung. Es ist weiter möglich, daß alle drei Wärmequellen verwendet werden, d. h. daß Prozeß-Abwärme, chemische und elektrische Energie einzeln oder in jeder beliebigen Kombination von zwei oder drei verwendet werden können, um den Prozeßwärmebedarf auf die praktikabelste und/oder wirtschaftlichste Weise zu erreichen.

Eine bevorzugte wasserstoffhaltige Verbindung, die

bei der Stromerzeugungsanlage verwendbar ist, ist Methanol, obwohl auch andere Alkohole oder Kohlenwasserstoffe verwendet werden können, vorausgesetzt, daß sie bei NTP flüssig sind und einer endothermen Reformierreaktion unterworfen werden können, um gasförmigen Wasserstoff freizusetzen.

Wenn, vorzugsweise, Methanol als wasserstoffhaltige Verbindung verwendet wird, so ist dieses besonders geeignet, wenn ein spezifisches Gewicht von etwa 0,8 bei NTP und ein Siedepunkt von 64,7°C vorliegen. Die Reformierreaktion erfordert die Zufügung von reinem Wasser zum Methanol, wobei dieses vorteilhaft von dem reinen Wasser abgeleitet wird, das während des Betriebes der Brennzelle erzeugt wird.

Das als Quelle für Sauerstoff verwendete Wasserstoffperoxid kann katalytisch in Sauerstoff und Wasser zerlegt werden. Wasserstoffperoxid ist eine hochreaktive Verbindung und wird üblicherweise in wäbriger Lösung zugeführt. Bestimmte Konzentrationen von Wasserstoffperoxid können verwendet werden, jedoch sind 85% vorzuziehen. Eine solche Konzentration besitzt ein spezifisches Gewicht von etwa 1,36 und ist eine Flüssigkeit bei NTP.

Die Reaktion zur exothermen Zerlegung von Wasserstoffperoxid kann dazu verwendet werden, zumindest einen Teil, wenn nicht die gesamte notwendige Wärme zuzuführen (einzugeben) für die Reaktion zur endothermen Methanol-Reformierung, in der ersten Betriebsart, wodurch, wie erwähnt, die Wärmebewirtschaftung beim Betrieb der Erzeugungsanlage maximiert und die Notwendigkeit, eine andere Wärmequelle, wie Elektrizität von der Brennzelle zu verwenden, verringert, wenn nicht beseitigt wird.

Vorteilhaft werden die Reaktionen der exothermen Zerlegung und der endothermen Reformierung in enger Nähe durchgeführt, um die Wärmeübertragung zu maximieren. Bei einer möglichen Anordnung können beide Reaktionen in einem einzigen Gefäß stattfinden, das lediglich durch ein thermisch hoch leitfähiges Teil unterteilt ist, obwohl auch andere hochwirksame Einrichtungen zur Wärmeübertragung bei Bedarf verwendet werden können.

Es ist ferner vorzuziehen, die Anordnung so zu treffen, daß die heißen Produktströme, die die Gefäße für Reformier bzw. Zerleger verlassen, sowie andere Wärmequellen, wie die Brennzelle, die katalytischen Oxidierer u. dgl., so verwendet werden, daß die Reaktionsmittel, d. h. Methanol und Wasser, vorerwärmt werden, bevor sie die Stufe der Reformier-Reaktion erreichen.

Die Erfindung gibt daher eine Brennzelle verwendende Stromerzeugungsanlage an, die ausgangsseitig hohe Energie (Strom) abgeben kann und die hohen Wirkungsgrad bei der Energieumsetzung besitzt, wobei darüberhinaus weder eine cryotechnische noch eine Hochdruck-Speicherung von Wasserstoff- und Sauerstoffquellen erforderlich ist. Wenn, wie vorzuziehen, im Hinblick auf die thermischen Anforderungen bei der durchzuführenden Reformier-Reaktion in der ersten Betriebsart zumindest im wesentlichen Umfang die durch die Zerlegungsreaktion erzeugte Wärme verwendet wird zusammen mit anderen Wärmeeinsparungsmaßnahmen, so ist virtuell die gesamte Ausgangsleistung (Strom) der Brennzelle für Verwendungszwecke verfügbar, weshalb die Anlage thermisch gesehen in der ersten Betriebsart im wesentlichen unabhängig (autark) arbeitet.

Die Erfindung wird anhand der in der Zeichnung dar-

gestellten Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 schematisch ein Ausführungsbeispiel einer Stromerzeugungsanlage zur Verwendung bei einem U-Boot einschließlich einer Vorrichtung zur Erzeugung von Sauerstoff- und Wasserstoffgas zur Zufuhr zu einer Brennzelle,

Fig. 2 schematisch eine Darstellung der Kombination von Sauerstoff und Wasserstoff in der Brennzelle zur Erzeugung elektrischen Stroms,

Fig. 3 schematisch eine Darstellung der katalytischen Oxidation der Sauerstoffgas- und Wasserstoffgas-Abgaben,

Fig. 4 eine Darstellung ähnlich Fig. 1 eines Ausführungsbeispiels der Stromerzeugungsanlage gemäß der Erfindung,

Fig. 5 schematisch eine Gesamtbilanz von Wärme und Masse bei der simultanen Erzeugung von Sauerstoff und Wasserstoff in der Anlage,

Fig. 6 schematisch eine Gesamtbilanz von Wärme und Masse bezüglich der Stromerzeugungsanlage nach Fig. 4 für die Erzeugung von Wasserstoff unter Verwendung einer alternativen Wärmequelle zum Aufrechterhalten der Reaktion.

Die Brennzellen, die bei einer Stromerzeugungsanlage gemäß der Erfindung verwendet werden, sind von der Art, daß das Vorsehen einer Reinversorgung gasförmigen Wasserstoffs und Sauerstoffs oder gasförmigen Wasserstoffs und Luft (als Quelle gasförmigen Sauerstoffs) erforderlich ist, um ausgangsseitig ein elektrisches Signal, d. h. ausgangsseitig elektrischen Strom zu erzeugen.

Brennzellen dieser Art und die verwendbar sind weisen auf:

Fester polymerer Elektrolyt

Luft/Wasserstoff oder Sauerstoff/Wasserstoff
Niedertemperatur 6 bis 105°C;

Phosphorsäure-Elektrolyt

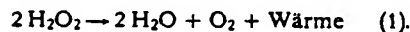
Luft/Wasserstoff oder Sauerstoff/Wasserstoff
Betriebstemperatur 150 bis 190°C.

Alkali-(Potassium Hydroxid)-Elektrolyt

Sauerstoff/Wasserstoff (Luft ist verwendbar, wenn Kohlenstoffdioxid zuerst ausgewaschen wird)
Niedertemperatur 60 bis 90°C.

Die chemischen Reaktionen werden nun erläutert, die stattfinden, um die Zufuhrmengen des gasförmigen Wasserstoffs und Sauerstoffs zur Brennzelle zu erzeugen und um die chemische Energie in der Brennzelle in elektrische Energie umzusetzen.

Eine gasförmige Zufuhrmenge reinen Sauerstoffs wird von Wasserstoffperoxid abgeleitet, das sich zerlegt gemäß:



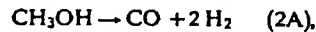
Wasserstoffperoxid ist eine instabile Chemikalie und erfordert lediglich geringe Aktivierung, um die Zerlegung auszulösen. Daher ist es aus Sicherheitsgründen üblicherweise als wäßrige Lösung erhältlich. Es wurde festgestellt, daß eine 85%ige Lösung von Wasserstoffperoxid die erforderlichen Zerlegungswärme-Pegel erreicht, wobei die Handhabungs- und Speichergefahren

auf annehmbare Pegel verringert werden. Ein Katalysator wird verwendet, um sicherzustellen, daß die Zerlegungsreaktion (1) in einem Reaktionsgefäß 12 (vgl. Fig. 1) stattfindet und so vollständig wie möglich ist.

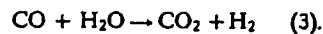
Eine gasförmige Zufuhr reinen Wasserstoffs wird erreicht aus einer Reformierreaktion eines geeigneten Alkohols oder Kohlenwasserstoffs, vorausgesetzt, daß eine solche Zufuhrmenge bei NTP flüssig ist und einer endothermen Reformierreaktion unterworfen werden kann, um gasförmigen Wasserstoff freizusetzen. Die bevorzugte wasserstoffhaltige Verbindung ist reformierbarer Alkohol und insbesondere dampfförmiges Methanol, das mit Dampf unter Anwesenheit eines Katalysators reformiert wird gemäß der Gesamtreaktionsgleichung:



Die Methanolreaktion ist tatsächlich eine zweiteilige Reaktion, nämlich eine Zerlegung gemäß der Gleichung:



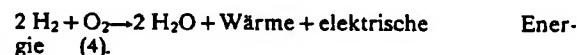
an die sich eine katalytische Kohlenoxid-Konvertierung (shift reaction) anschließt gemäß der Gleichung:



Die Gesamtreaktion ist streng endotherm und erfordert daher erhebliche Wärme, damit eine annehmbare Rate der Wasserstoffproduktion erreicht wird. Zum Erleichtern des Wärmetausches zwischen der Zerlegungs- und der Reformier-Reaktion ist es vorteilhaft, wenn die beiden Reaktionen in sehr enger Nähe stattfinden, möglicherweise im gleichen Gefäß, und nur durch ein Wärmeübertragungsglied getrennt sind, wie das weiter unten erläutert wird. Ein konzentrisches Gefäß, bei dem eine Reaktion im Innenraum und die andere im Ringraum stattfindet, wobei ein hoch leitfähiges Ringteil die beiden trennt, ist ideal.

Eine andere geeignete Form eines Gefäßes für diesen Zweck könnte einem Rohrwärmetauscher ähnlich sehen, bei dem die Zerlegungsreaktion außerhalb der Rohre und die Reformierungsreaktion innerhalb der Rohre stattfindet. Der bestimmte Aufbau des Gefäßes oder Behälters hängt auch von der Art der verwendeten Katalysatoren ab und auch davon, ob der Durchtritt der beiden fließenden Ströme im Gleichstrom oder Gegenstrom erfolgt. Alternativ können die Reaktionen in getrennten Behältern durchgeführt werden, wobei eine hochwirksame Einrichtung zur Wärmeübertragung zwischen den beiden Behältern vorgesehen ist, wie z. B. ein Wärmerohr od. dgl. oder auch eine Elektroheizung.

Wenn einmal Wasserstoffgas erzeugt worden ist, muß es gereinigt werden, bevor es zur Brennzelle geführt werden kann. Die Reinigungseinrichtung wird im Folgenden erläutert, jedoch liegt der Grund dieser Forderung darin, daß die aktiven Elemente in einer Brennzelle sehr leicht durch Vorliegen von Verunreinigungen "vergiftet" werden können, was den Betriebswirkungsgrad der Zelle herabsetzt. Wasserstoff und Sauerstoff reagieren in einer Brennzelle zur Erzeugung von reinem Wasser, Wärme und elektrische Energie gemäß der Gleichung:



Das erzeugte reine Wasser kann als Lösungsmittel bzw. Verdünnungsmittel für das Methanol vor dem Reformieren verwendet werden, wobei irgendein überschüssiges Wasser für Haushaltszwecke durch die Mannschaft des U-Bootes verwendet werden kann, wenn die Stromerzeugungsanlage in diesem vorgesehen ist.

Ein Ausführungsbeispiel der Stromerzeugungsanlage gemäß der Erfindung zur Verwendung in einem U-Boot ist in Fig. 4 dargestellt. Jedoch erfolgt zunächst eine Erläuterung der Stromversorgungsanlage gemäß den Fig. 1 und 2, wobei Methanol und flüssiges Wasserstoffperoxid als Ausgangsmaterial zur Erzeugung gasförmigen Wasserstoffs bzw. Sauerstoffs verwendet werden zwecks Versorgung einer Brennzelle, die Teil der Anlage ist.

Gemäß Fig. 1 wird Wasserstoffperoxid vom Tankraum mittels einer Pumpe 10 abgezogen und in einen Zerleger 12 geführt. Ein Promotor, wie Calciumpermanganat, kann ebenfalls mittels einer Pumpe 13 hinzugefügt werden, um die Wasserstoffperoxid-Zerlegung zu starten, wenn der Zerleger 12 kalt ist. Der (nicht dargestellte) Tankraum für das Wasserstoffperoxid sowie für das Methanol weist vorzugsweise flexible Beutel außerhalb der Druckhülle, jedoch innerhalb des hydrodynamischen Gehäuses des U-Bootes auf. Es gibt mehrere Vorteile für eine derartige Speicherung, z. B. Raumeinsparung innerhalb der Druckhülle, daß der Tiefendruck die Flüssigkeit wirksam in das U-Boot pumpt und daß ferner kein Leerraum vorliegt, da der Beutel nur kollabiert bzw. zusammensinkt, wenn Flüssigkeit abgezogen wird, wodurch Auftriebsprobleme im wesentlichen reduziert werden.

Im Zerleger 12 kommt das Wasserstoffperoxid mit einem ersten Katalysator in Berührung, der sicherstellt, daß sich der Hauptteil des Wasserstoffperoxides zerlegt. Da dies eine sehr heftige Reaktion ist, die in wesentlichem Umfang Wärme erzeugt, sind die am Katalysator herrschenden Bedingungen ziemlich schwierig bzw. energisch, so daß die Produktgase dann über einen Zyklon 14 geführt werden, um irgendwelche Katalysatorreste oder -bruchstücke vom Gasstrom zu trennen und über ein Ventil in einem Behälter 15 zu sammeln. Vom Zyklon 14 treten die Gase durch einen Wärmetauscher 16, wo sie gekühlt werden durch Übertragung von Wärme zu einem Methanol/Wasser-Eingangstrom zur Vorrichtung. Nach weiterem Kühlen in einem Wärmetauscher 17 tritt das zerlegte Wasserstoffperoxid, das nun im wesentlichen aus flüssigem Wasser sowie Sauerstoff und möglicherweise etwas Rest-Wasserstoffperoxid besteht, zu einem Abscheider 18, der gegebenenfalls katalytisch sein kann, wo flüssiges Wasser gesammelt wird. Reiner gesättigter Sauerstoff tritt über eine Rohrleitung 19 aus, während Abflußwasser über ein Ventil mit Rohrleitung 20 austritt, wobei das Ventil 20 ausgehend von einem Pegelregler gesteuert wird. In der Praxis kann die Zerlegung des Wasserstoffperoxids im Zerleger 12 derart vollständig sein, daß ein weiterer Katalysator im Abscheider 18 nicht erforderlich ist. Wenn jedoch der Umsetzungswirkungsgrad nicht so hoch wie erwartet ist, z. B. beim Starten (Anlaufen), ist ein zusätzlicher Katalysator erforderlich.

Methanol von einem (nicht dargestellten) Tankraum und Reinwasser werden mittels Pumpen 22 bzw. 23 einem Mischrohr 24 zugeführt, in dem eine Mischung stattfindet. Ein Proportionalregler 25 mißt die Anteile der Mischung und steuert den Betrieb mindestens einer der beiden Pumpen 22, 23, um das Soll-Methanol/Was-

serverhältnis zu erreichen. Ein Durchflußregler (F.C.) mit Ventil 26 steuert den Durchfluß des Methanol/Wasser-Gemisches über die Wärmetauscher 30, 16 und 29 zu einem Reformer 21, in dem die Reaktion (2) (d. h. die Reaktion (2A)) stattfindet. Der Zerleger 12 und der Reformer 21 sind als nebeneinander gelagert dargestellt, um die thermischen Zusammenhänge der beiden Reaktionen zu unterstreichen. Die Reaktionen können in dem gleichen Behälter durchgeführt werden, der durch eine hoch leitfähige Membran getrennt ist oder in benachbarten Behältern mit verbesserter Wärmeübertragung durchgeführt werden, z. B. mittels Wärmerohren u. dgl., um eine Einrichtung zur Übertragung von Wärme, die von dem Zerleger 12 abgegeben ist, zu dem Reformer 21 zu erreichen, um die endotherme Reaktion in diesem aufrecht zu erhalten. Der Durchflußregler mit Ventil 26 in der Methanol/Wasser-Leitung ist über einen (nicht dargestellten) Zentralrechner mit dem Durchflußregler 11 mit Überwachung in der Wasserstoffperoxidleitung derart in Verbindung gesetzt, daß unter normalen Betriebsbedingungen die Durchflüsse so ausgeglichen werden können, daß die thermischen Bedingungen der Reformierungs- und der Zerlegungsreaktion und/oder die Strömungsmengen (Raten) der Sauerstoff- und Wasserstoffherzeugung gegeneinander abgleichbar sind. Aus Sicherheitsgründen ist ein Druckbegrenzer mit Ablauf zum Tankraum 27 am Mischrohr 24 vorgesehen.

Das über die Pumpe 23 geführte Reinwasser wird durch die Brennzelle (Fig. 2) erzeugt und in einem (nicht dargestellten) Zwischenspeichertank zwischengespeichert, bis es benötigt wird.

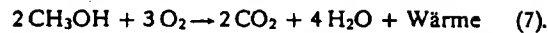
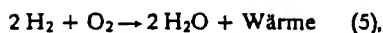
Aus Sicherheitsgründen kann es erwünscht sein, den Zerleger 12 und den Reformer 21 aus einer engen Nähe zueinander zu lösen. Jedoch wird im Zerleger 12 abgegebene Wärme weiterhin nutzvoll verwendet, weil der ankommende Methanol/Wasser-Strom zum Reformer 21 im Wärmetauscher 16 vorerwärmt wird. Wenn der Zerleger 12 und der Reformer 21 getrennt sind, kann zusätzliche Erwärmung im Reformer 21 erforderlich sein, damit die Reaktion einen angemessenen Vollständigkeitsgrad erreichen kann. Dies kann durch jede geeignete Einrichtung, wie eine elektrische Heizung, erreicht werden. Es kann in Betracht gezogen werden, eine wesentliche Vorerwärmung des eingangsseitigen Methanol/Wasser-Stroms mittels der Wärmetauscher 30, 16 und 29 bis zu 80% des Bedarfes durchzuführen, wobei der Rest der erforderlichen Erwärmung (um die endotherme Reaktion aufrechtzuerhalten) in dem Reformer 21 stattfindet.

Es ist festzustellen, daß der Methanol/Wasser-Strom dadurch erwärmt wird, daß er durch drei Wärmetauscher 30, 16 und 29 geführt wird. Die Reihenfolge, in der diese Wärmetauscher vom Methanol/Wasser-Strom durchströmt werden, hängt von der jeweiligen Temperatur der heißen und kalten Fluide an jeder Stelle ab. Die Anzahl und die Reihenfolge der Wärmetauscher 30, 16 und 29 wird so bestimmt, daß maximale Wärmeausnutzung erreicht wird. Eine (nicht dargestellte) elektrische Heizung kann ebenfalls bei Bedarf vorgesehen sein, etwa zum Starten (Anlassen) oder im Reformer 21. Die Wärmetauscher 30, 16 und 29 können im Gleichstrom oder im Gegenstrom arbeiten entsprechend den Bedingungen aufgrund des thermischen Wirkungsgrades. In ähnlicher Weise kann der Strom des Wasserstoffperoxids und der Strom des Methanol/Wassers durch den Zerleger 12 bzw. den Reformer 21 entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom erfolgen.

Chemische Reaktionen laufen selten vollständig ab, d. h. bis zu einer 100%igen Umsetzung der Reaktionsmittel, wobei häufig Nebenreaktionen stattfinden. Dies ist der Fall bei der Methanol/Wasser-Reformierung. Wenn die katalytische Kohlenoxid-Konvertierung (shift reaction) gemäß (3) nicht ausreichend im Reformier 21 bzw. Zerleger 12 stattgefunden hat, muß eine zusätzliche Gelegenheit geschaffen werden, damit die Reaktion stattfinden kann. Gemäß Fig. 1 verlassen die Produkte der Reformierreaktion, die aus Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, unreformiertem Methanol und Dampf bestehen den Reformier 21 und strömen zu einem Behälter 33 für die katalytische Kohlenoxid-Konvertierung. Zusätzlich kann Reindampf über eine Versorgungsleitung 34 bei Bedarf zugeführt werden, wobei die katalytische Kohlenoxid-Konvertierung in Anwesenheit eines Katalysators, wenn dies erforderlich ist, gemäß Gleichung (3) stattfindet, wobei der größte Teil des nicht konvertierten Kohlenmonoxids in Kohlendioxid konvertiert wird unter Erzeugung weiteren Wasserstoffes.

Die Gase treten nun in einen Trennbehälter, nämlich einen Separator 35, in dem Wasserstoffgas von den anderen Gasen getrennt wird. Da es das geringste Atomvolumen aller Elemente besitzt, diffundiert Wasserstoffgas durch die Kristallstruktur einiger Stoffe, während andere Gase dies nicht können. Das Metall Palladium ist einzigartig dahingehend, daß es ein ausreichend großes Kristallgitter besitzt, daß der Durchtritt von Wasserstoff möglich ist, das jedoch nicht ausreichend groß für den Durchtritt jedes anderen Gases ist. Daher trennt eine Diffusionsmembran 36 aus Palladium oder deren Legierungen die beiden Teile des Diffusionsseparators 35, wodurch lediglich Wasserstoff durch die Membran 36 bei einer Druckdifferenz hindurchtreten kann. Vom Diffusionsseparator 35 wird über die Rohrleitung 32 das reine Wasserstoffgas im Kühler (Wärmetauscher) 30 gekühlt und strömt über eine Rohrleitung 38 zur (nicht dargestellten) Brennzelle.

Die anderen Gase, die den Diffusionsseparator 35 verlassen, strömen durch die Rohrleitung 43 und bestehen im wesentlichen aus Kohlendioxid mit geringen Anteilen an Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Wasserdampf und Methanoldampf. Dabei handelt es sich um Abfall- oder Restgase, kurz Abgase. Dabei ist festzustellen, daß nicht das gesamte Wasserstoffgas in dem Diffusionsseparator 35 entfernt wird. Dies deshalb, weil die Diffusion ein physikalischer Vorgang ist und der Zeitraum, der erforderlich ist, um ein dynamisches Gleichgewicht zu erreichen, für die erforderliche Wasserstoff-Erzeugungsrate nicht akzeptiert werden kann. Von den Gasen in der Rohrleitung 43 sind Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Wasser schwer löslich und können daher von einem U-Boot nicht abgeführt werden ohne Gefahr, daß Blasen zur Oberfläche aufsteigen und daß Geräusche aufgrund Platzens der Blasen erzeugt werden, was die Position des Bootes oder Gefäßes verraten würde. Da bereits früher die Speicherung von Gas unter Druck an Bord zurückgewiesen worden ist, ist es erforderlich, diese Gase in lösbare Formen chemisch umzusetzen. Dies kann durch katalytische Oxidation in Kohlendioxid und Wasser erfolgen, wobei der Sauerstoff für diese Forderung von dem zerlegten Wasserstoffperoxid über die Leitung 37 abgeleitet werden kann, wobei die Reaktion wie folgt ist:



Die Gase vom Diffusionsseparator 35 treten durch ein Rückschlagventil 39 und längs der Rohrleitung 23 zu einem ersten katalytischen Oxidator 41. Ein stöchiometrisches Regelsystem 42 steuert das Verfahren. Es besteht aus einer Meßeinrichtung (S.C.) stromauf des katalytischen Oxidierers 41 zur Messung der Konzentrationen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in dem Gas und einem Regelventil 42 zwecks Zufuhr von Sauerstoff über die Rohrleitung 37 über ein Rückschlagventil 44. Abhängig vom Wirkungsgrad der Reformierungsreaktion und der Konvertierungsreaktion kann mehr als ein katalytischer Oxidierer 41 erforderlich sein, wobei in Fig. 1 deren zwei dargestellt sind. Die bei der katalytischen Oxidation erzeugte Wärme wird über (mindestens einen) Wärmetauscher 29 zum Methanol/Wasser-Strom übertragen, der in den Reformier 21 eintritt. Nach Durchströmen des mindestens einen Wärmetauschers 29 werden die Gase gelöst und über die Rohrleitung 45 über Bord abgeführt.

Es ist zu bemerken, daß das Methanol extern der Druckhülle gespeichert ist und daher auf dem Tauchtiefen-Druck ist. Die Pumpe 22 erhöht diesen Druck um einen geringen Betrag zur Erreichung des Betriebsdrucks in dem System gem. Fig. 1. Im gesamten System wird der Druck virtuell aufrechterhalten, so daß das Gas von der Rohrleitung 45 direkt gelöst und über die Rohrleitung 45 direkt über Bord abgegeben werden kann, zweckmäßig über ein nicht dargestelltes Rückschlagventil, ohne daß die Notwendigkeit eines weiteren Pumpens besteht. Das gleiche trifft für die Pumpe 10 in der Wasserstoffperoxidleitung zu. Die Pumpen 23 und 13 müssen das Wasser bzw. das Kaliumpermanganat von Umgebungsdruck auf den Systemdruck anheben, jedoch müssen in beiden Fällen nur geringe Volumen verarbeitet werden. Daher ist bei Betrachtung der Pumpenarbeit nur eine geringe Energiemenge aufzuwenden, um das System zu betreiben. Wie der Wärmehaushalt des Systems sind die Pumpbedingungen so festgelegt, daß die Abgabe verwendbarer Energie von der Anlage maximiert ist.

Gemäß Fig. 2 treten reine Sauerstoff- und Wasserstoffgase in eine Brennzelle 50 über Rohrleitungen 19 bzw. 38 ein.

Wenn auch eine einzige Brennzelle 50 dargestellt ist, so wird doch in üblichen Anlagen allgemein eine Mehrheit solcher Brennzellen verwendet. Die Brennzellen können dabei seriell oder parallel oder in jeder geeigneten Kombination angeordnet sein. Die Reaktion (4) findet statt unter Erzeugung von elektrischer Energie (Strom), wie das am Oberende der Fig. 2 dargestellt ist, sowie Erzeugung von Wasser und Wärme. Die Geschwindigkeit (Rate) der Reaktion wird durch das Ventil in der Rohrleitung 38 gesteuert, das die Zufuhr des Wasserstoffs zur Brennzelle 50 erreicht. Obwohl die Diffusionsmembran 36 des Diffusionsseparators 35 gemäß Fig. 1 lediglich Wasserstoffgas hindurchlassen soll, können Mängel (Risse od. dgl.) in dem Metall dazu führen, daß geringe Mengen anderer Gase ebenfalls hindurchtreten. Da diese Verunreinigungen sich in der Brennzelle 50 ansammeln können, da sie nicht reagieren, ist eine Abgabe 51 oder Ablaßeinrichtung für Wasserstoff bei Bedarf vorgesehen zur Verwendung auf kontinuierlicher oder intermittierender Basis ("purge").

Dampf und unverbrauchter Wasserstoff verlassen die

Brennzelle 50 über die Ausgangsleitung 52, wobei der Dampf in einem Kühler 53 kondensiert. Reinwasser wird in einem Abscheider 54 abgetrennt und tritt über einen Pegelregler mit Ventil 59 und eine Rohrleitung 60 zu einem (nicht dargestellten) Speicher, von wo aus es zur Methanolverdünnung über die Pumpe 23 gemäß Fig. 1 in der Zufuhrleitung 34 zum Behälter 33 gemäß Fig. 1 verwendet wird oder auch als Trinkwasser verwendet wird. Der unverbrauchte Sauerstoff verläßt den Abscheider 54 über eine Leitung 55 und wird mittels einer Pumpe 56 und einer Leitung 57 zur Brennzelle 50 rückgeführt. Da die Teile 52, 53, 54, 55, 56 und 57 eine geschlossene Schleife bilden, ist eine Abgabe- oder Abblaseeinrichtung 58 vorgesehen, um den Aufbau von Verunreinigungen zu verhindern. Die Sauerstoffumwälzung längs der Schleife 52, 53, 54, 55, 56 und 57 erreicht auch eine gewisse Kühlung für die Brennzelle 50 über den Kühler 53. Die Hauptquelle zur Kühlung der Brennzelle 50 erfolgt über ein getrenntes System 50 A, wobei die Wärme dieser Quelle irgendwo in dem Verfahren verwendet werden kann.

Da weder Wasserstoff noch Sauerstoff in Seewasser geeignet löslich sind, können diese Abgaben nicht über Bord abgegeben werden und müssen daher auf andere Weise beseitigt werden. Gemäß Fig. 3 überwachen zwei Meßeinrichtungen 70 die Strömungen in den Rohrleitungen 51 bzw. 58 (Fig. 2 und 3) und führen Signale einem Stöchiometrie-Regler 71 (S.C.) zu, der eine Pumpe 52 in Betrieb setzt, um Luft aus der U-Boot-Atmosphäre jedesmal dann einzupumpen, wenn das Wasserstoff/Sauerstoff-Verhältnis einen voreingestellten Wert überschreitet. Die Luft von der Pumpe 52 wirkt auch als Lösungsmittel und begrenzt daher die Temperaturen, die in einem katalytischen Oxidierer 74 erreicht werden. Die beiden Gasströme treten dann über Rückschlagventile 73 zu dem katalytischen Oxidierer 74, in dem die Reaktion (5) stattfindet. Nach Kondensieren des Dampfes in einem Kühler 75 wird das sich ergebende Wasser in einem Abscheider 76 gesammelt und über einen Pegelregler mit Ventil 78 einem Tankraum 77 zugeführt. Es ist zwar trinkbar, jedoch nicht verwendbar für die Methanolverdünnung. Das Luft/Sauerstoff-Gemisch vom Abscheider 76 wird in die Atmosphäre des U-Bootes über die Rohrleitung 79 rückgeführt.

Die erläuterte Stromerzeugungsanlage besitzt ein vollständig unabhängiges Stromerzeugungssystem, das ohne externe Luft/externen Sauerstoff betreibbar ist. Der Sauerstoff aus der U-Boot-Atmosphäre, der durch die Pumpe 72 gemäß Fig. 3 getreten ist, kann in gleicher Weise auch von der Sauerstoff-Abgabelleitung 58 stammen und zwar dadurch, daß das Ventil in dieser Leitung etwas weiter geöffnet wird. Das Verfahren führt die Abfallprodukte entweder wieder zurück oder gibt diese wieder ab, wobei auf diese Weise die Umgebung nicht verunreinigt wird. Zusätzlich kann, wenn die Wasserstoffperoxid-Zerlegungsreaktion alleine durchgeführt wird oder mit einer Rate durchgeführt wird, die höher als die stöchiometrische Forderung ist, Sauerstoff der U-Boot-Atmosphäre über die Leitung 79 zugeführt werden.

Zum Starten oder Anlassen des Verfahrens wird Wasserstoffperoxid dem Zerleger 12 zusammen mit etwas Kaliumpermanganat als Promotor geführt. Dies heizt den Zerleger 12 und den Wärmetauscher 16 auf. Dann wird Methanol/Wasser über den Wärmetauscher 16 und in den Reformer 21 geführt, in dem wegen der niedrigen Temperatur die Methanol-Umsatzrate niedrig ist. Dies hat einen hohen Anteil von Methanol

zur Folge, der in dem katalytischen Oxidierer 41 oxidiert wird, und damit eine hohe Wärmeübertragung zum Wärmetauscher 29, was zu höheren Methanol/Wasser-Eingangstemperaturen zum Reformer 21 führt. Daher hat die Umsatzrate des Methanols und die Wärmezufuhr zum Methanol/Wasser in den Wärmetauschern 16 und 29 zur Folge, daß ein stabiles Gleichgewicht nach einer Betriebsperiode erreicht wird und dort aufrechterhalten wird.

Wenn Änderungen bei dem ausgangsseitigen elektrischen Strom (elektrische Energie) erforderlich sind, wird dies durch Änderungen in den eingangsseitigen Strömen des Wasserstoffperoxids und des Methanol/Wassers über ein automatisches Regelsystem erreicht. Gegebenenfalls können kleine (nicht dargestellte) Sauerstoff- und Wasserstoffbehälter in den Leitungen 19 bzw. 38 vorgesehen sein. Irgendeine Zeitverzögerung zwischen dem Energiebedarf und der Energie bzw. Stromabgabe kann durch U-Boot-Batterien überbrückt bzw. absorbiert werden.

Das System ist sehr gut für automatische Regelung bei unbemannter Umgebung geeignet.

Ein wesentlicher Punkt, der von Bedeutung für den Betrieb in einem eingeschränkten Bereich ist, ist, daß das System nahezu vollständig ruhig ist. Das ist insbesondere zweckmäßig bei einem U-Boot, das eine Entdeckung zu vermeiden sucht, jedoch auch wesentlich für die Gesundheit und die Sicherheit des in oder nahe dem gleichen Ort wie das System arbeitenden Personals.

Die Stromerzeugungsanlage ist nicht nur, wie erläutert, bei U-Booten anwendbar, sondern auch auf vielen anderen Gebieten, z. B. bei Unterwasser-Wohnanlagen für die Öl-Exploration, im Bergwerksbau, bei Fisch-Farmen, bei Rettungsausrüstungen zur Verwendung in Bergwerken, heißen Zellen bzw. abgeschirmten Räumen, Notausrüstungen zur Verwendung dort, wo offene Flammen verboten sind, wie z. B. Ölbohrtürmen, Erdölraffinerien, bei der Raumerforschung und -Kolonisation.

Ferner ist darauf zu verweisen, daß in den Fig. 1 und 3 schematische Fließdiagramme dargestellt sind und sich konkrete Ausführungen der Vorrichtung im einzelnen aufgrund von Versuchsergebnissen ergeben.

Fig. 4 stellt ein Gesamt-Wärme- und -Massen-Ausgleichsdiagramm dar und gibt die Prozeßwärmewiedergewinnung über Wärmetauscher u. dgl. wieder, wie allgemein in den anderen Figuren dargestellt, bezüglich der simultanen Erzeugung von Sauerstoff und Wasserstoff aus der Zerlegung von Wasserstoffperoxid bzw. der Reformierung von Methanol bei der Anlage gemäß den Fig. 1 bis 3.

Derzeit sind zwei grundsätzliche Brennzelltypen möglich:

1. Ein erster Typ, der hochreinen gasförmigen Wasserstoff und hochreinen gasförmigen Sauerstoff erfordert, und
2. ein zweiter Typ, der hochreinen gasförmigen Wasserstoff und eine Sauerstoffquelle erfordert, wobei es sich entweder um reines Gas oder um unreines Gas wie Luft handeln kann.

Wenn Brennzellen der ersten Art verwendet werden, ist das Fließdiagramm ähnlich dem gem. den Fig. 1, 2 und 3. Wenn jedoch Brennzellen des zweiten Typs verwendet werden, ist eine Änderung des Fließdiagramms gemäß Fig. 1 erforderlich.

Fig. 4 zeigt ein Ausführungsbeispiel der Stromerzeugungsanlage gemäß der Erfindung, die zur Verwendung

als Stromquelle für den Antrieb der Antriebskette eines U-Bootes vorgesehen ist. Die Stromerzeugungsanlage gemäß Fig. 4 besitzt zwei Betriebsarten, wie sich aus der folgenden Beschreibung ergibt, wobei solche Teile, die bereits anhand der Fig. 1 bis 3 erläutert worden sind, mit den gleichen Bezugszeichen versehen sind und nicht mehr im einzelnen erläutert werden.

Wenn das U-Boot unter Wasser arbeitet (Tauchbetrieb), arbeitet die Stromerzeugungsanlage gemäß Fig. 4 allgemein ähnlich der Stromerzeugungsanlage gemäß den Fig. 1 bis 3 dahingehend, daß flüssiges Wasserstoffperoxid dem Zerleger 12 zugeführt wird, um (1) eine Versorgung an gasförmigem Sauerstoff für die Brennzelle zu erreichen und (2) eine Wärmequelle zu erreichen, die zur Förderung der Reformierreaktion im Reformer 21 verwendbar ist, wobei Methanol dem Reformer zugeführt wird, um dort einer endothermen Reaktion unterworfen zu werden, durch die gasförmiger Wasserstoff zwecks Versorgung der Brennzelle freigesetzt wird.

Wenn jedoch das U-Boot an der Oberfläche betrieben wird oder im Schnorchelbetrieb betrieben wird, kann die Zufuhr an Wasserstoffperoxid eingespart werden durch Umschalten der Betriebsart der Anlage derart, daß angesaugte Luft als Quelle für gasförmigen Sauerstoff für die Brennzelle verwendet werden kann.

Deshalb wird eine Eingangs-Luftmenge (nicht dargestellt) zur Rohrleitung 19 geführt. Wenn jedoch Luft als einzige Sauerstoffquelle verwendet wird, muß Wärme für die Reformierreaktion im Reformer von anderen Wärmequellen vorgesehen werden. Dies kann dadurch erreicht werden, daß ein Brennstoff-Brenner zum Verbrennen eines Brennstoffes wie Methanol oder anderer Brennstoffe verwendet wird.

Die Verbrennung kann an einer von drei Stellen erfolgen:

- 1) In oder nahe dem Zerleger 12;
- 2) in einer getrennten Verbrennungseinrichtung oder einem katalytischen Oxidator 46 mit einer wirkungsvollen Wärmeübertragungsverbindung mit dem Reformer 21;
- 3) in dem mindestens einen katalytischen Oxidator 41.

In allen Fällen wird das Methanol oder ein anderer geeigneter Brennstoff, wie z. B. Dieselöl und Luft dem zweckmäßigen Gefäß zugeführt und wird eine katalytische Verbrennung durchgeführt. Lediglich wenn eine Verbrennungseinrichtung wie gemäß (2) verwendet wird, tritt irgendeine Flamme auf. Methanol ist ein bevorzugter Brennstoff zwecks Verbrennung im Zerleger 12, da keine Verunreinigungen auftreten (wie z. B. SO₂ bei Verwendung eines Dieselmotors), die die Brennzelle nachteilig beeinflussen können, in der eine Vergiftung der Elektroden sehr leicht auftreten kann.

Drei verschiedene Stellen sind oben angegeben worden und in Fig. 4 dargestellt, bei denen Methanol oder ein anderer geeigneter Brennstoff verbrannt werden kann. Jede Wahlmöglichkeit wird der Reihe nach betrachtet.

- 1) Oxidation von Brennstoff im Wasserstoffperoxid-Zerleger 12

Der Vorteil dieser Wahlmöglichkeit ist, daß keine oder nur geringe zusätzliche Anlagenteile erforderlich sind und daß die Wasserstoffperoxid- und Methanol-

Zerlegungsreaktionen sehr schnell ausgetauscht werden können, wenn das U-Boot abtaucht oder auftaucht. Zusatzluft kann hinzugefügt werden, um eine vollständige Verbrennung zu erreichen und um bezüglich des Sauerstoffbedarfes der Brennzelle zu dienen. Unter diesen Umständen treten alle Verbrennungsprodukte sowie die Zusatzluft durch das gesamte System, d. h. über die Rohrleitung 19 und die Brennzelle 50 zur Abgabe über die Abgabe 58 und die Rohrleitung 79. Dies hat die Gefahr einer Vergiftung des Brennzellenkatalysators zur Folge. Es wird ferner ein reduzierter Partialdruck des Sauerstoffes in der Brennzelle auftreten. Es kann daher notwendig sein, die Produkte der Methanolverbrennung nach dem Wärmetauscher 16 abzugeben und eine getrennte Luftzufuhr in die Sauerstoffleitung 19 vorzusehen.

2) Verbrennung oder katalytische Oxidation in getrenntem Behälter 46

In diesem Fall wird ein getrennter Behälter vorzugsweise in engem thermischen Kontakt mit dem Reformer 21 verwendet. Das zusätzliche Volumen eines solchen Behälters ist nachteilig bei einem U-Boot, jedoch werden Verbrennungsprodukte von der Brennzelle weggehalten. Die heißen Verbrennungsgase können über den mindestens einen katalytischen Oxidator 41 die Wärmetauscher 29 und die Rohrleitung 45 gegeben werden. Eine getrennte Luftversorgung wäre für die Sauerstoffrohrleitung 19 für die Brennzelle 50 zweckmäßig vorzusehen.

3) Verbrennung in mindestens einem katalytischen Oxidator 41

Auch hier beeinträchtigen die Verbrennungsprodukte nicht die Brennzelle und zusätzliche der Rohrleitung 19 zugeführte Luft. Obwohl keine zusätzlichen Anlagenteile erforderlich sind, wird die Verbrennungswärme über die Wärmetauscher 29 zugeführt und nicht direkt dem Reformer 21. Eine elektrische Heizung im Reformer 21 kann daher ergänzend vorgesehen sein.

In der Praxis kann eine Kombination von mindestens einer dieser drei Alternativen verwendet werden, gegebenenfalls ergänzt durch elektrische Heizung. Bei einem U-Boot ist einer der wesentlichsten Faktoren die Möglichkeit, von dem Luftsystem (Betriebsart II) auf das Wasserstoffperoxid-System (Betriebsart I) in möglichst kurzer Zeit umzuschalten.

Wenn der zweite Brennzellentyp verwendet wird, können solche Brennzellen die Haupt-Vortriebsform für alle Zustände bilden, d. h. daß kein Bedarf mehr an einer Haupt-Dieselmotorschiff besteht. Brennstoffversorgungen bestehen dann überwiegend aus Methanol oder anderen reformierbaren Kohlenwasserstoffen zuzüglich einer geringen Menge an Wasserstoffperoxid zwecks ausschließlicher Verwendung im voll-getauchten Zustand.

Fig. 6 stellt ein Gesamt-Wärme- und -Massen-Ausgleichsdiagramm für die Erzeugung von Wasserstoff durch Reformieren von Methanol unter Ausnutzung alternativer Wärmequellen dar und stellt ferner die Prozeßwärme-Wiedergewinnung über Wärmetauscher und vergleicht dar, wie in der Figur dargestellt (zusätzlich zu der mit Bezug auf die Fig. 1 und 3 erläuterten) um die endotherme Reaktion in dem Reformer gemäß der Anordnung nach Fig. 4 aufrechtzuerhalten. Von dieser alternativen Wärmequelle ist angenommen, daß sie von

Wärme abgeleitet ist, die durch einen Verbrennungsprozeß erzeugt worden ist, wie in Fig. 6 dargestellt.

Patentansprüche

1. Stromerzeugungsanlage mit zwei Betriebsarten, gekennzeichnet durch eine Brennzelle (50), der gasförmiger Wasserstoff und gasförmiger Sauerstoff zuzuführen sind, um elektrischen Strom abzugeben, eine erste Zuführeinrichtung (24) zur Zufuhr einer wasserstoffhaltigen Verbindung zur Anlage, die bei NTP flüssig ist und die einer endothermen Reaktion zur Freisetzung gasförmigen Wasserstoffs unterworfen werden kann, eine zweite Zuführeinrichtung (10, 19), die selektiv betreibbar ist zur Zufuhr von flüssigem Wasserstoffperoxid in einer ersten Betriebsart und von Luft in einer zweiten Betriebsart zur Anlage, einen Reformier (21), der mit der ersten Zuführeinrichtung (24) verbunden ist, in der die wasserstoffhaltige Verbindung der endothermen Reaktion unterworfen werden kann und gasförmigen Wasserstoff freisetzt, einen Zerleger (12), der selektiv mit der zweiten Zuführeinrichtung (10, 19) in der ersten Betriebsart verbindbar ist und so ausgebildet ist, daß das Wasserstoffperoxid zur Freisetzung gasförmigen Sauerstoffs zerlegt wird, eine Einrichtung (12) zur Übertragung eines Teils oder der gesamten Wärme zur wasserstoffhaltigen Verbindung, die von dem Zerleger (12) in der ersten Betriebsart abgegeben ist, um die endotherme Reaktion im Reformier (21) aufrechtzuerhalten, eine Einrichtung (12, 46, 41) zur Zufuhr von Wärme zur wasserstoffhaltigen Verbindung, um die endotherme Reaktion im Reformier (21) aufrechtzuerhalten, eine Einrichtung (32, 30) zur Zufuhr des in dem Reformier (21) abgegebenen gasförmigen Wasserstoffs zur Brennzelle (50) und eine Einrichtung (14, 18) zur Zufuhr zur Brennzelle (50) des gasförmigen Sauerstoffs, der von dem Zerleger (12) abgegeben ist, in der ersten Betriebsart und eine Einrichtung (19) zur Zufuhr der Luft zur Brennzelle (50) in der zweiten Betriebsart, wodurch ausgangsseitig elektrischer Strom von der Brennzelle (50) in der ersten oder der zweiten Betriebsart erhältlich ist.
2. Stromerzeugungsanlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmezufuhreinrichtung (12, 46, 41) so ausgebildet ist, daß sie einen wesentlichen Teil der erforderlichen Wärme der wasserstoffhaltigen Verbindung zuführt, bevor die Verbindung in den Reformier (21) eingetreten ist.
3. Stromerzeugungsanlage nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Wärmetauscher (30, 16, 29) stromauf des Reformiers (21), um bis zu 80% der Wärme zuzuführen, die von der Verbindung benötigt ist, bevor die Verbindung in den Reformier (21) eingetreten ist.
4. Stromerzeugungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zerleger (12) und der Reformier (21) zwecks direkter Wärmeübertragung untereinander miteinander gekoppelt sind, um zumindest einen Teil der Wärme vorzusehen, die zum Aufrechterhalten der endothermen Reaktion in dem Reformier (21) erforderlich

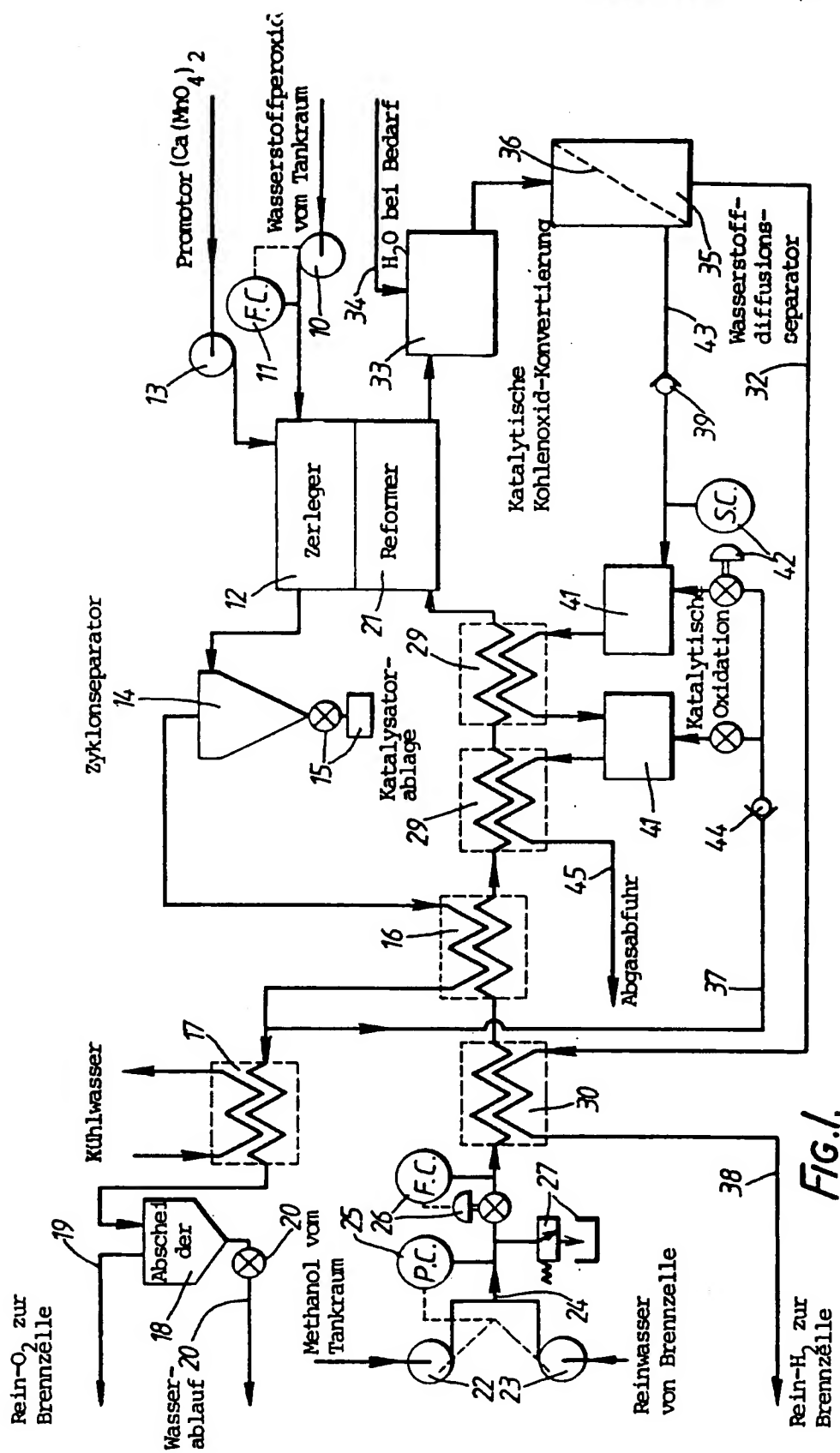
lich ist.

5. Stromerzeugungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Brennstoff-Brennereinrichtung (12, 46, 41), die in der zweiten Betriebsart betreibbar ist, um Wärme dem Reformier (21) zuzuführen, um die endotherme Reaktion in dem Reformier (21) aufrechtzuerhalten.
6. Stromerzeugungsanlage nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff-Brenner (12, 46, 41) so ausgebildet ist, daß die wasserstoffhaltige Verbindung verbrennbar ist.
7. Stromerzeugungsanlage nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Zerleger (12) zwecks Verbrennung von Brennstoff ausgebildet ist, um Wärme zur Zufuhr zum Reformier (21) zu erreichen, um in der zweiten Betriebsart die endotherme Reaktion in dem Reformier (21) aufrechtzuerhalten.
8. Stromerzeugungsanlage nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch einen getrennten katalytischen Oxidator (41), der den Brennstoff verbraucht und der so ausgebildet ist, daß er die wasserstoffhaltige Verbindung vorerwärmt, bevor sie zum Reformier (21) strömt.
9. Stromerzeugungsanlage nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch einen elektrischen Widerstandsheiz im Reformier (21) zum Aufrechterhalten der endothermen Reaktion in der ersten und der zweiten Betriebsart.
10. Stromerzeugungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch eine Zuführeinrichtung (10) zur Zufuhr von Methanol als wasserstoffhaltige Verbindung zur Anlage.
11. Stromerzeugungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch einen Wasserstoffdiffusionsseparator (35) zwischen dem Reformier (21) und der Brennzelle (50) zur Abtrennung von Wasserstoff von anderen aus dem Reformier (21) austretenden Produkten.
12. Stromerzeugungsanlage nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch ein Palladiumfilter (36) in dem Wasserstoffdiffusionsseparator (35).
13. U-Boot-Stromerzeugungsanlage zum elektrischen Antreiben der U-Boot-Antriebskette und mit zwei Betriebsarten, gekennzeichnet durch mehrere Brennzellen (50), denen gasförmiger Wasserstoff und gasförmiger Sauerstoff zur Erzeugung von elektrischem Strom zuzuführen sind, eine erste Zuführeinrichtung (24) zur Zufuhr von Methanol zur Anlage, eine zweite Zuführeinrichtung (10, 19), die selektiv betreibbar ist, zur Zufuhr von flüssigem Wasserstoffperoxid in einer ersten Betriebsart und von Luft in einer zweiten Betriebsart zur Anlage, einen Reformier (21), der mit der ersten Zuführeinrichtung (24) verbunden ist, in der das Methanol einer endothermen Reformierreaktion unterworfen werden kann zur Freisetzung von gasförmigem Wasserstoff, einen Zerleger (12), der selektiv mit der zweiten Zuführeinrichtung (10, 19) in der ersten Betriebsart verbindbar ist und zur exothermen Zerlegung von Wasserstoffperoxid ausgebildet ist, um gasförmigen Sauerstoff freizusetzen, eine Einrichtung zur Übertragung zu dem Methanol vor und/oder während dessen Aufnahme in den Reformier (21) der Wärme, die von dem Zerleger (12) in der ersten Betriebsart abgegeben ist, um die

endotherme Reaktion in dem Reformer (21) aufrechtzuerhalten,
eine Einrichtung (12, 46, 41) zur Zufuhr von Wärme zu dem Methanol in der zweiten Betriebsart vor und/oder während dessen Aufnahme durch den Reformer (21) zum Aufrechterhalten der endothermen Reaktion in dem Reformer,
eine Einrichtung (32, 30) zur Zufuhr des in dem Reformer (21) abgegebenen gasförmigen Wasserstoffs zu den Brennzellen (50),
eine Einrichtung (14, 18) zur Zufuhr zu den Brennzellen (50) des gasförmigen Wasserstoffs, der in dem Zerleger (12) in der ersten Betriebsart angegeben ist und eine Einrichtung (19) zur Zufuhr der Luft zu den Brennzellen (50) in der zweiten Betriebsart, wodurch von den Brennzellen (50) ein ausgangsseitiger elektrischer Strom in der ersten oder in der zweiten Betriebsart erhältlich ist.
14. U-Boot-Stromerzeugungsanlage nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Versorgungstanks für Methanol und flüssigen Wasserstoffperoxid in dem Zwischenraum zwischen der Druckhülle und der hydrodynamischen Außenhülle eines U-Boots vorgesehen sind.
15. U-Boot-Stromerzeugungsanlage nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Versorgungstanks zusammenlegbare Tanks sind.
16. U-Boot-Stromerzeugungsanlage nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß elektrische Speicherbatterien angeschlossen sind für den Empfang von zumindest einem Teil des Ausgangsstroms von den Brennzellen (50) oder zur zusätzlichen Zufuhr von Strom (Leistung) bei Bedarf.
17. U-Boot-Stromerzeugungsanlage nach einem der Ansprüche 13 bis 16, gekennzeichnet durch eine Steuereinrichtung zur Änderung der eingangsseitigen Gasrate zu den Brennzellen (50) zur Steuerung des ausgangsseitigen Stroms der Anlage.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —



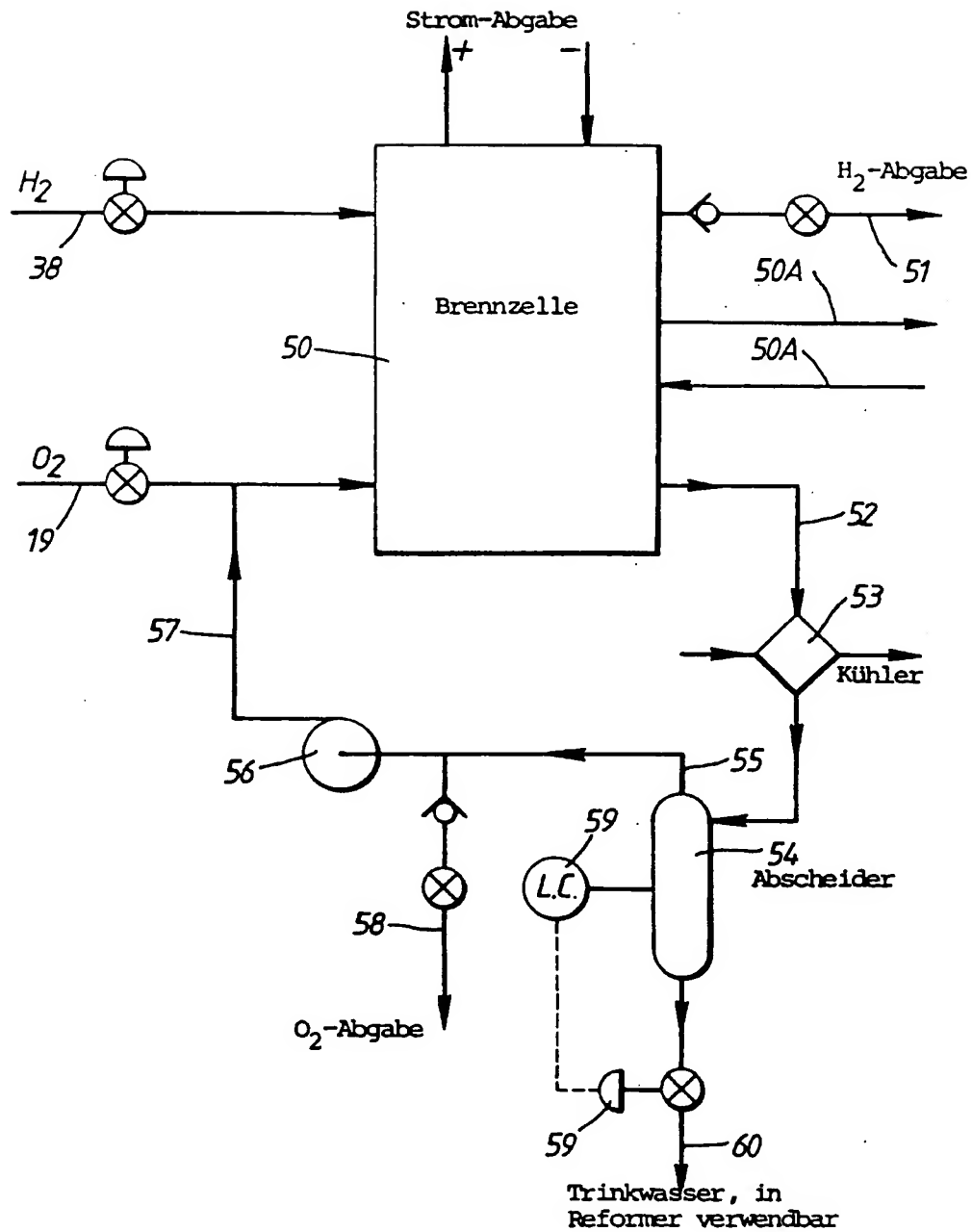


FIG.2.

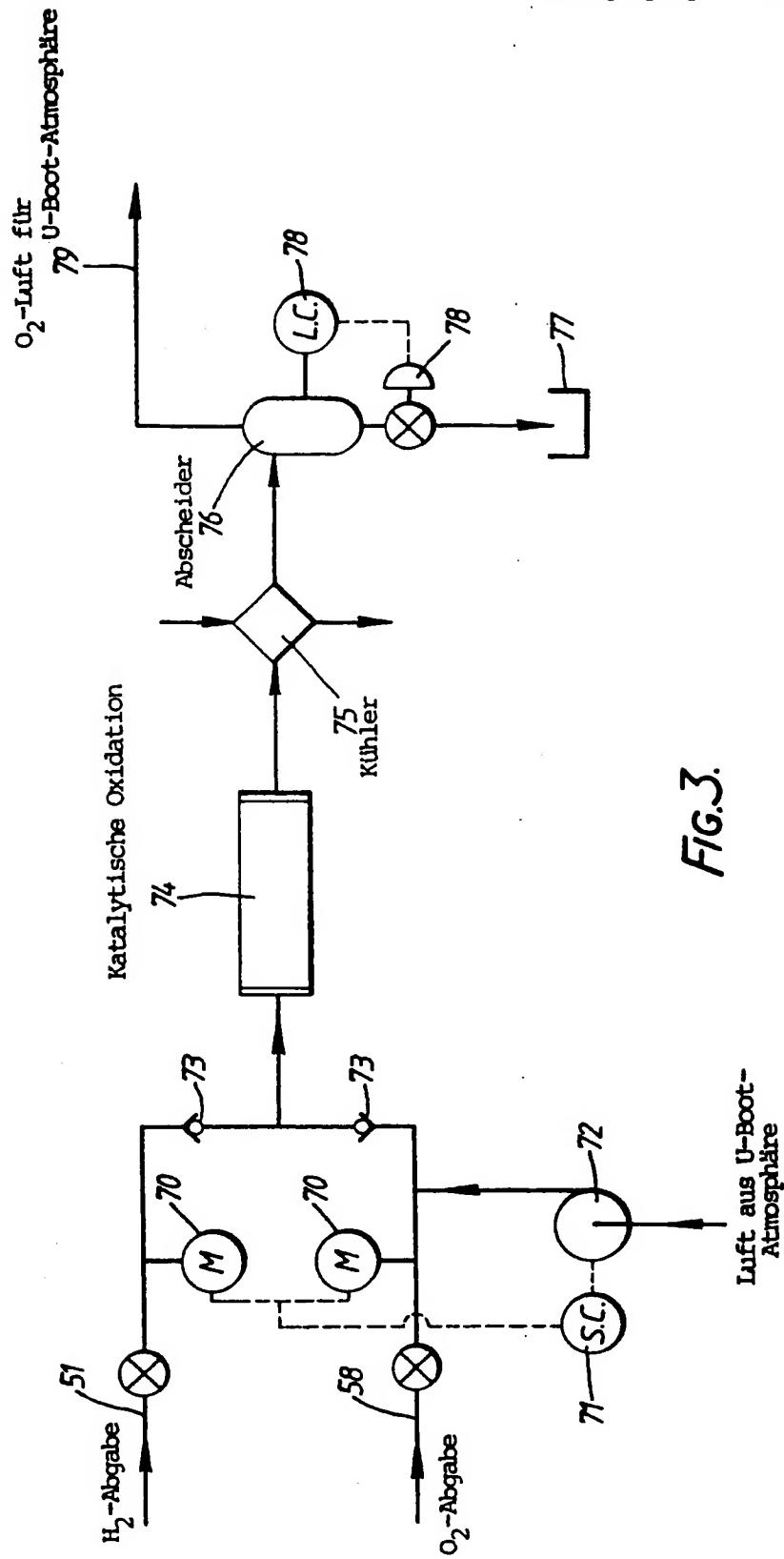
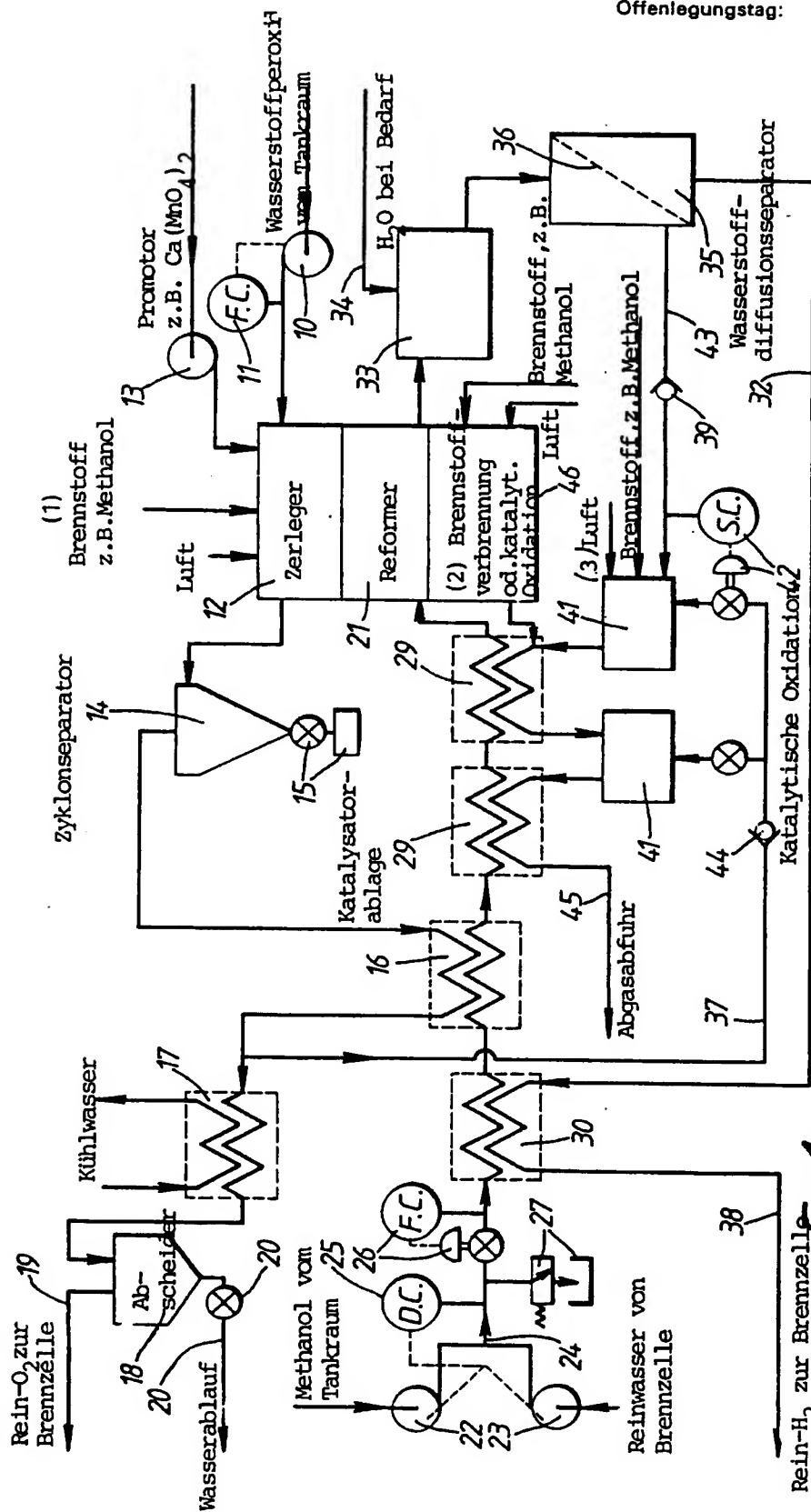


FIG. 3.



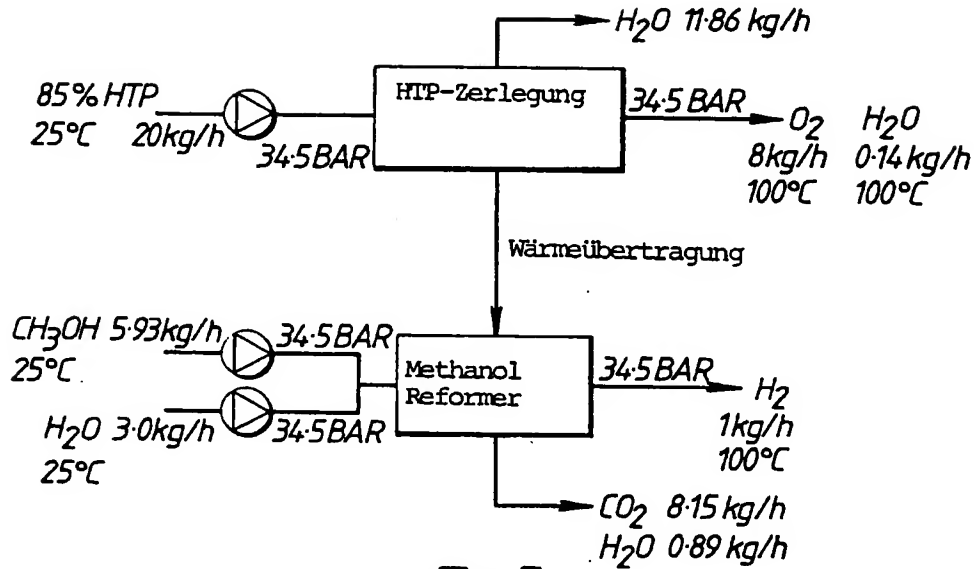


FIG. 5.

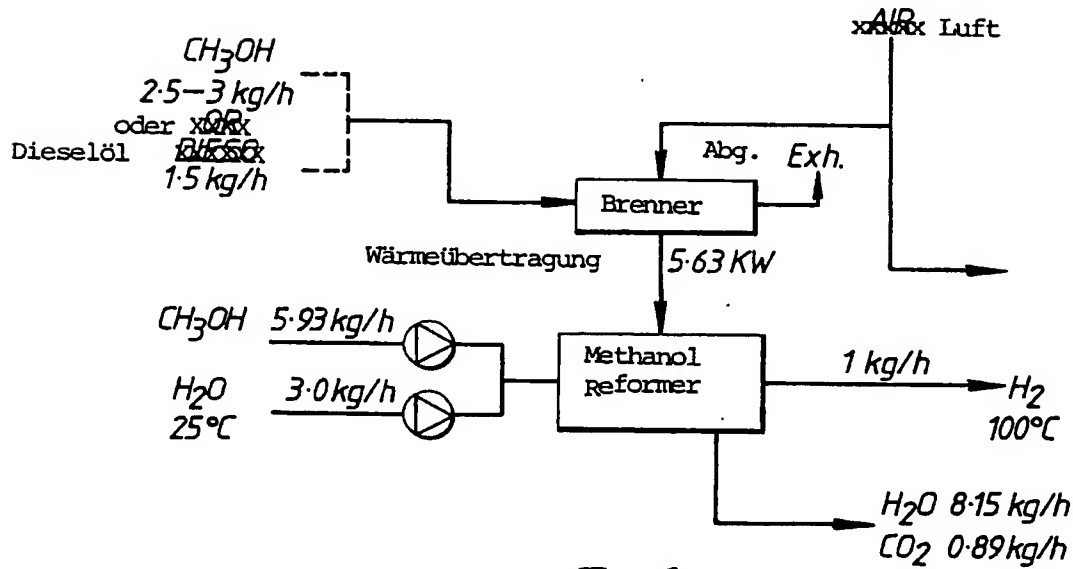


FIG. 6.